

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191877

(P2000-191877A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000. 7. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Q	C 0 8 J 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	
55/02		55/02	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-370111

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 福本 忠男

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 田村 真一

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 山内 幸二

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

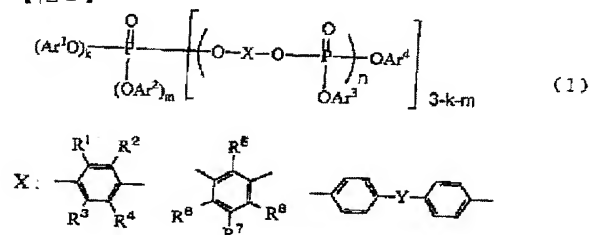
(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた耐熱性、流動性、難燃性と永久帯電防止性を兼備する熱可塑性樹脂を得る。

【解決手段】 (A) ゴム強化スチレン系樹脂70～99重量%と (B) 体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以下を示す重合体1～30重量%からなる (イ) 樹脂組成物100重量部に対して、(C) 一般式(1)で表される有機燐化合物1～30重量部、(D) シリコン系化合物0.01～5重量部を配合してなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【化1】



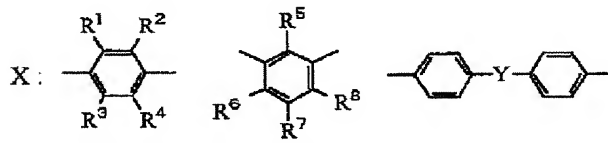
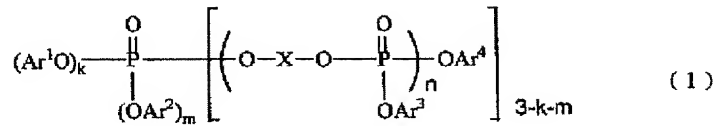
(上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。またk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは0以上2以下の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ゴム強化スチレン系樹脂 70～99 重量%と (B) 体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以下を示す重合体 1～30 重量%からなる (イ) 樹脂組成物 100 重量部に対して (C) 一般式 (1) で表される有機燐*

* 化合物 1～20 重量部、(D) シリコン系化合物 0.01～5 重量部を配合してなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【化 1】



(上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表す。また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Y は直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、Ph はフェニル基を表す。また n は 0 以上の整数である。また k、m はそれぞれ 0 以上 2 以下の整数であり、かつ $k+m$ は 0 以上 2 以下の整数である。)

【請求項 2】 シリコン系化合物 (D) が空气中で加熱試験 (昇温速度 $40^\circ\text{C}/\text{分}$) において、 800°C での室温 (30°C) に比した重量減量が 70 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 重合体 (B) が平均数分子量 100～10,000 のアルキレンオキシド残基、四級アンモニウム塩残基、アルカリ金属アイオノマー残基から選ばれた残基を含む重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 重合体 (B) がポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルまたはポリエーテルエステルアミドであることを特徴とする請求項 1～3 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂組成物が UL94 規格に基づく難燃性が試験片厚 0.5～3.5 mm のいずれかの厚みにおいて、V-2 であることを特徴とする請求項 1～4 いずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 いずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物からなる射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、永久帯電防止性を有し、かつ優れた難燃性、耐衝撃性、剛性、耐熱性、成形加工性、熱安定性を有し、特に薄肉での難燃性および落錐衝撃に優れており、薄肉成形品に適した熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック材料は耐衝撃性に代表される機械的特性、成形加工性、成形品の外観などの特性に優れており、家電、OA 機器、自動車などの車両、雑貨など広範な分野で使用されている。これらの用途の材料は、材料の持つ特性に加えて、帯電防止性および火炎に対する安全性、すなわち難燃性を付与されれば、さらに用途を拡大することが可能である。すなわち、静電気による障害を防止したい複写機、プリンター、パソコン、ファックス機、テレビゲーム機、およびそのゲームソフト、テレビなどの電子・電気機器の部品、各種防塵用部品などへの用途展開が可能となる。また、これらの分野においては、地球環境問題から塩素および臭素を含有しないプラスチック材料の難燃化が年々強く要求されるようになっていく。

【0003】 プラスチック材料の制電性を向上させる方法としては、共役ジエンまたは/およびアクリル酸エステルとアルキレンオキシド基を有するビニル系単量体を共重合して得られる親水性ゴム状重合体にビニル系単量体又はビニリデン単量体をグラフト重合して得る方法 (特開昭 55-36237 号公報) などがあり、実用制電性を達成している。

【0004】 ポリアミドエラストマーを混合して制電性樹脂を得る方法としては特開昭 62-116652 号公報があり、ABS 樹脂とポリアミドエラストマーの混合により、半永久的な制電性を有する樹脂が得られることを開示している。

【0005】 一方、これまで、塩素および臭素系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としてはゴム強化スチレン系樹脂に芳香族リン酸エステルを配合する方法 (特開平 8-337703 号公報)、ゴム強化スチレン系樹脂にポリアミド樹脂とポリリン酸アンモニウムを配合する方法 (特開平 5-247342 号公報) などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の

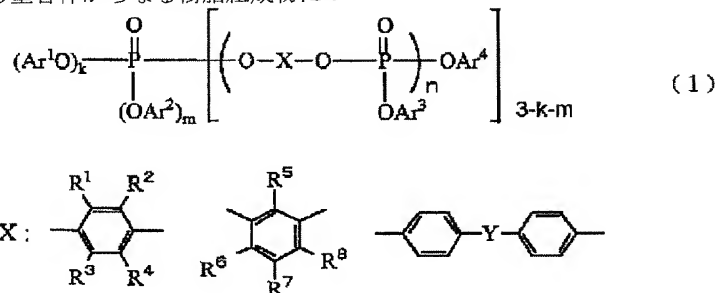
特開昭55-36237号公報、特開昭62-116652号公報の方法を用いた場合は難燃性が不十分で、用途に制限をうける欠点がある。

【0007】また、特開平8-337703号公報、特開平5-247342号公報の方法を用いた場合は帯電防止性が得られていない。

【0008】本発明は優れた永久帯電防止性および耐衝撃性に代表される機械的特性、耐熱性、成形加工性、熱安定性を兼備し、かつ塩素および臭素を含有しない難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ゴム強化スチレン系樹脂と特定の電気抵抗値を有する重合体からなる樹脂組成物に*



(上記式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲン含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。またk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは0以上2以下の整数である。)

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明で重量とは質量を意味する。

【0013】本発明における(A)ゴム強化スチレン系樹脂としてはスチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものを含むものであり、例えば

【0014】具体的には(a1)ゴム質重合体5～80重量部に(a2)芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物95～20重量部をグラフト重合して得られる(A1)グラフト(共)重合体5～100重量%と(a3)芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物を重合して得られる(A2)ビニル系(共)重合体0～95重量

* 燐系難燃剤を特定量配合することにより、永久帯電防止性を有し、かつ難燃性、機械的特性、成形加工性、熱安定性、耐光性が著しく優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0010】すなわち、「(A)ゴム強化スチレン系樹脂70～99重量%と(B)体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以下を示す重合体1～30重量%からなる(イ)樹脂組成物100重量部に対して(C)一般式(1)で表される有機燐化合物1～30重量部、(D)シリコーン系化合物0.01～5重量部を配合してなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。」である。

【0011】

【化2】

%とからなるものが好適である。

【0015】上記(a1)ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が 0°C 以下のものが好適であり、ジエン系ゴムが好ましく用いられる。具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴム、ポリイソプレン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体などが挙げられる。なかでもポリブタジエンまたはブタジエン共重合体が好ましい。

【0016】ゴム質重合体のゴム粒子径は特に制限されないが、ゴム粒子の重量平均粒子径が $0.15 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に $0.20 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが耐衝撃性に優れ好ましい。なお、ゴム粒子の平均重量粒子径は「Rubber Age Vol. 88 p. 484～490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Biddison」記載のアルギン酸ナトリウム法(アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める)により測定する方法、樹脂の超薄切片を透過型電子顕微鏡で撮った写真より、ゴム粒子径を測定する方法で求めることができる。

【0017】芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどが挙げられるが、特

にスチレンが好ましい。

【0018】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が、靱性、色調の向上の目的で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0019】また必要に応じて、他のビニル系単量体、例えばマレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを使用することもできる。

【0020】(A1)グラフト(共)重合体において用いる単量体または単量体混合物は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、芳香族ビニル系単量体20重量%以上、好ましくは50重量%以上のものである。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、樹脂組成物の成形加工性の観点から60重量%以下、さらに50重量%以下が好ましく用いられる。また(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。単量体また単量体混合物における芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体および(メタ)アクリル酸エステル系単量体の配合量の総和が95~20重量%、さらに好ましくは90~30重量%である。

【0021】(A1)グラフト(共)重合体を得る際のゴム質重合体と単量体混合物との割合は、全グラフト共重合体100重量部中、ゴム質重合体5重量部以上、好ましくは10重量部以上、また80重量部以下、好ましくは70重量部以下が用いられる。また単量体または単量体混合物は95重量部以下、好ましくは90重量部以下、また20重量部以上、好ましくは30重量部以上である。樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、ゴム質重合体の割合が5重量部以上であることが好ましく、耐衝撃性および成形品の外観を損なわないため、80重量部以下が好ましい。

【0022】(A1)グラフト(共)重合体は公知の重合法で得ることができる。例えばゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体および連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

【0023】(A1)グラフト(共)重合体は、ゴム質重合体に単量体または単量体混合物がグラフトした構造をとった材料の他に、グラフトしていない共重合体を含

有したものである。(A)グラフト(共)重合体のグラフト率は特に制限がないが、耐衝撃性および光沢が均衡して優れる樹脂組成物を得るために20~200重量%、特に25~100重量%が好ましい。ここで、グラフト率は次式

グラフト率(%)= $\frac{\text{ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量}}{\text{グラフト共重合体のゴム含量}} \times 100$

により算出される。

【0024】グラフトしていない(共)重合体の特性としては特に制限されないが、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃で測定)が、0.25~0.80dl/g、特に0.25~0.60dl/gの範囲が、優れた耐衝撃性の樹脂組成物が得られるため、好ましく用いられる。

【0025】(A2)ビニル系(共)重合体としては芳香族ビニル系単量体を必須とする共重合体である。芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、ビニルトルエン、*o*-エチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0026】芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上の目的で、シアン化ビニル系単量体が好ましく用いられる。靱性、色調の向上の目的で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0027】また、必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を使用することもできる。例えば、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体を用いて、樹脂組成物の耐熱性、難燃性の改善を、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含有するビニル系単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジールエーテル、スチレン-*p*-グリシジールエーテル、*p*-グリシジールスチレンなどのエポキシ基を含有するビニル系単量体、アクリル酸アミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、*N*-ビニルジエチルアミン、*N*-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、*N*-メチルアリルアミン、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルア

10

20

30

40

50

クリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アミノ基がベンゼン環に結合したスチレンなどのアミノ基または置換アミノ基を有するビニル系単量体、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどのヒドロキシル基を有するビニル系単量体、2-プロペニル-2-オキサゾリン、エチニル-2-オキサゾリン、2-(1-ブテニル)-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体などの官能基を含有ビニル系単量体を用いて、樹脂組成物の機械的性質、難燃性、帯電防止性の改善をさせることもできる。

【0028】(A2) ビニル系(共) 重合体の構成成分である芳香族ビニル系単量体の割合は樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全単量体に対し20重量%以上、好ましくは50重量%以上のものである。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、耐衝撃性、流動性の観点から60重量%以下が好ましく、さらに好ましくは50重量%以下である。また(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から80重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく用いられる。また、これらと共重合可能な他のビニル系単量体を混合する場合には、60重量%以下が好ましく、さらに50重量%以下が好ましい。

【0029】(A2) ビニル系(共) 重合体の特性に制限はないが、極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン溶媒、30℃測定)が、0.40~0.80dl/g、特に0.45~0.60dl/gの範囲のものが、またN,N-ジメチルホルムアミド溶媒、30℃測定した場合には0.35~0.85dl/g、特に0.45~0.75dl/gの範囲のものが、優れた耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られ、好ましい。

【0030】(A2) ビニル系(共) 重合体の製造法は特に制限がなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法、溶液-塊状重合法など通常の方法を用いることができる。

【0031】本発明における(A) ゴム強化スチレン系樹脂はメチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃)が0.35~0.6dl/g、好ましくは0.4~0.55dl/gの範囲のものが、またN,N-ジメチルホルムアミド可溶分の場合には0.40~0.80

dl/g、特に0.5~0.7dl/gの範囲のものが、優れた難燃性の樹脂組成物が得られ、好ましい。

【0032】本発明における(B) 体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以下を示す重合体(以降、帯電防止性重合体と略称する)としては数平均分子量が100~10,000のアルキレンオキシド残基、四級アンモニウム塩残基、スルホン酸塩残基、アイオノマー残基などを含有する重合体で、例えば(1)数平均分子量1,000~10,000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール、(2)数平均分子量200~10,000のアルキレンオキシド残基を含有するポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、またはポリエーテルエステルアミド、(3)数平均分子量100~10,000のアルキレンオキシド残基を含有するビニル系重合体、(4)四級アンモニウム塩残基を含有するビニル系重合体、(5)アルカリ金属アイオノマー残基を含有する重合体、(6)スルホン酸のアルカリ金属塩残基を含有するビニル系重合体などが挙げられる。

【0033】具体的には(1)ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシドグリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが挙げられる。

【0034】(2)数平均分子量200~10,000のアルキレンオキシド残基を含有するポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、およびポリエーテルエステルアミドとしては、(a1)ポリアミド形成成分または(a2)ポリエステル形成成分と(b)数平均分子量200~10,000のアルキレンオキシド残基を含有するジオールとの反応から得られるブロックまたはグラフト共重合体である。

【0035】(a1)ポリアミド形成成分としては炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタムもしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩としては、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸及び11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム及びラウロラクタムなどのラクタム及びヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩及びヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などのジアミン-ジカルボン酸の塩が挙げられ、特にカプロラクタム、12-アミノドデカン酸、及びヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩が好ましく用いられる。

【0036】また(a2)ポリエステル形成成分としては、ジカルボン酸としてテレフタル酸、イソフタル酸、

10

20

30

40

50

フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-ジカルボキシメチルシクロヘキシル、1, 4-ジカルボキシメチルシクロヘキシル及びジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸及びコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸及びデカンジカルボン酸のごとき脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとしてエチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロピレングリコール、1, 2-、1, 3-、2, 3-、または1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオールなどが挙げられ、特にジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、及びデカンジカルボン酸と脂肪族ジオールとしてエチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールが重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

【0037】(b) 数平均分子量200~10,000のアルキレンオキシド残基を含有するジオールとしてはポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1, 2-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(1, 3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが挙げられる。これらの中でも、制電性が優れる点で、特にポリ(エチレンオキシド)グリコールが好ましく用いられる。

【0038】また、数平均分子量200~10,000のアルキレンオキシド残基を含有するジオールとしてはハイドロキノン、ビスフェノールA、およびナフタレンなどの両末端に付加したものも含まれる。

【0039】(b) アルキレンオキシド残基を含有するジオールの数平均分子量は100~10,000、好ましくは400~6,000の範囲が重合性、帯電防止性の面で好ましく用いられる。

【0040】(a1) ポリアミド形成成分または(a2) ポリエステル形成成分と(b) アルキレンオキシド残基を含有するジオールとの反応は(b) アルキレンオキシド残基を含有するジオールの末端基に応じてエステル反応またはアミド反応が考えられる。

【0041】上記の反応に応じてジカルボン酸やジアミンのなどの第3成分を用いることができる。

【0042】この場合、ジカルボン酸成分としてはテレ

フタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウムに代表される芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸及びジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸に代表される脂環族ジカルボン酸及びコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸及びデカンジカルボン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸及びデカンジカルボン酸が重合性、色調及び樹脂組成物の物性面から好ましく用いられる

また、必要に応じてトリメリット酸無水物などのトリカルボン酸無水物を使用することもできる。

【0043】ジアミン成分としては芳香族、脂環族、脂肪族ジアミンが挙げられる。その中で脂肪族ジアミンのヘキサメチレンジアミンが経済的な理由で好ましく用いられる。

【0044】(2) アルキレンオキシド残基を含有するジオールの含有量はポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、およびポリエーテルエステルアミドの構成単位で30~90重量%、好ましくは40~80重量%である。

【0045】また、(2) ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、およびポリエーテルエステルアミドの重合度に関しては特に制限されないが、0.5%濃度のオルトクロロフェノール溶液中、25℃で測定した相対粘度(η_r)が1.1~4.0、好ましくは1.5~2.5の範囲のものが得られる最終樹脂組成物の機械的特性、成形加工性が優れて好ましい。

【0046】(3) 数平均分子量100~10,000のアルキレンオキシド残基を含有するビニル系重合体としてはポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどとエチレン、プロピレン、1-ブテンなどのオレフィン、スチレン、ヒニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体から選ばれた少なくとも一種のビニル系単量体との共重合体、前述の(a1) ゴム質重合体にポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートから選ばれた少なくとも一種の単量体を含む単量体を重合してなるグラフト共重合体などが挙げられる。

【0047】上記アルキレンオキシド残基を含有する単量体の割合はポリ(アルキレンオキシド)グリコール残基を含有するビニル系重合体単位で5~40重量%の範

10

20

30

40

50

囲が好ましい。

【0048】(4) 四級アンモニウム塩残基を含有するビニル系重合体としては、四級アンモニウム塩基を含有する単量体とエチレン、ポリビレン、1-ブテンなどのオレフィン系単量体、スチレン、ヒニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体から選ばれた少なくとも一種の単量体との共重合体などが挙げられる。例えば、第一工業製薬(株)製の“レオレックス”SA-70、およびAS-170が市販されている。

【0049】四級アンモニウム塩基を含有する単量体の割合は四級アンモニウム塩残基を含有するビニル系重合体単位で10~80重量%の範囲が好ましい。

【0050】(5) アルカリ金属アイオノマー残基を含有する重合体としてはエチレン、ポリビレン、1-ブテンなどのオレフィン系単量体と(メタ)アクリル酸との共重合体をリチウム、ナトリウム、およびカリウムから選ばれた少なくとも一種の金属でアイオノマー化した樹脂が挙げられる。

【0051】金属イオン濃度が1.5モル/kg以上であるアイオノマー残基を含有する重合体が好ましい。

【0052】(6) スルホン酸のアルカリ金属塩残基を含有するビニル系重合体としてはスルホン酸のアルカリ金属塩基を有する単量体、例えばスチレンスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸リチウムとエチレン、ポリビレン、1-ブテンなどのオレフィン系単量体、スチレン、ヒニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体から選ばれた少なくとも一種のビニル系単量体との共重合*

* 体などが挙げられるスルホン酸のアルカリ金属塩基を有する単量体の割合はスルホン酸のアルカリ金属塩残基を含有するビニル系重合体単位で10~80重量%の範囲が好ましい。

【0053】(B) 帯電防止性重合体の体積固有抵抗値は $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは $5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 以下であり、また下限は制限されないが $10^5 \Omega \text{cm}$ 以上、特に $10^6 \Omega \text{cm}$ 以上が経済的で好ましい。

【0054】(B) 帯電防止重合体の体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \text{cm}$ を越える場合には得られる最終樹脂組成物の帯電防止性が不足し好ましくない。

【0055】(B) 帯電防止重合体の体積固有抵抗値は、ASTM D257に従って測定する。樹脂組成物から測定する場合には、樹脂組成物から分離した帯電防止重合体を圧縮成形、射出成形などによって得られた成形品を測定する。また、簡便な方法としては、ASTM D257に従って帯電防止重合体中のポリ(アルキレンオキシド)グリコール残基、四級アンモニウム塩残基、スルホン酸塩残基、アイオノマー残基などの導電体ユニット含量と体積固有抵抗値の標線を作成し、次いで、任意の帯電防止重合体中の導電体ユニット含量を分析することによって該重合体の体積固有抵抗値を得ることが可能である。

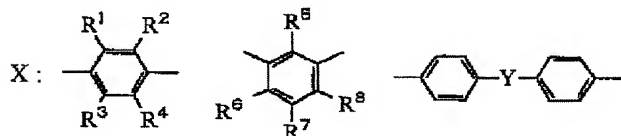
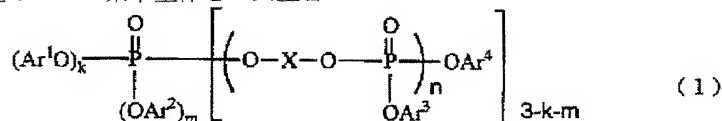
【0056】本発明における(イ)樹脂組成物は(A)ゴム強化スチレン系樹脂70~99重量%、好ましくは80~95重量%、(B)帯電防止性重合体1~30重量%、好ましくは5~20重量%となるように配合する。

【0057】(A) ゴム強化スチレン系樹脂が70重量%未満では樹脂組成物が柔軟になり剛性が劣り、99重量%を越える場合には帯電防止性が不足し好ましくない。

【0058】本発明における(C)有機リン化合物とは、下記一般式(1)で表されるリン酸エステルである。

【0059】

【化3】



(上記式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表す。また Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲン含有しない有機残基で置換され

たフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。またk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+

mは0以上2以下の整数である。)

具体的には、トリフェニルホスフェート、トリクレジル
ホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジル
ジフェニルホスフェート、クレジルジ-2, 6-キシレ
ニルホスフェート、レゾルシノール-ビス (ジ-2, 6-
ジメチルフェニルホスフェート)、レゾルシノール-
ビス (ジ-3, 5-ジメチルフェニルホスフェート)、
レゾルシノール-ビス (ジ-2, 6-ジエチルフェニル
ホスフェート)、レゾルシノール-ビス (ジ-3, 5-
ジエチルフェニルホスフェート)、レゾルシノール-
ビス (ジ-2, 6-ジプロピルフェニルホスフェート)、
レゾルシノール-ビス (ジ-3, 5-ジプロピルフェニ
ルホスフェート)、ハイドロキノ-ビス (ジ-2, 6-
ジメチルフェニルホスフェート)、ハイドロキノ-
ビス (ジ-3, 5-ジメチルフェニルホスフェート)、
ハイドロキノ-ビス (ジ-2, 6-ジエチルフェニル
ホスフェート)、レゾルシノール-ビス (ジ-3, 5-
ジエチルフェニルホスフェート)、ハイドロキノ-
ビス (ジ-2, 6-ジプロピルフェニルホスフェート)、
ハイドロキノ-ビス (ジ-3, 5-ジプロピルフェニ
ルホスフェート)、4, 4'-ビフェニレン-ビス (ジ-
2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)、4, 4'-
ビフェニレン-ビス (ジ-3, 5-ジメチルフェニル
ホスフェート)、4, 4'-ビフェニレン-ビス (ジ-
2, 6-ジエチルフェニルホスフェート)、4, 4'-
ビフェニレン-ビス (ジ-3, 5-ジエチルフェニル
ホスフェート)、4, 4'-ビフェニレン-ビス (ジ-
2, 6-ジプロピルフェニルホスフェート)、4, 4'-
ビフェニレン-ビス (ジ-3, 5-ジプロピルフェニ
ルホスフェート)、レゾルシノール-ビス (ジ-2-メ
チルフェニルホスフェート)、レゾルシノール-
ビス (ジ-3-メチルフェニルホスフェート)、レゾルシ
ノール-ビス (ジ-4-メチルフェニルホスフェート)、
レゾルシノール-ビス (ジ-5-メチルフェニルホスフ
ェート)、レゾルシノール-ビス (ジ-6-メチルフ
ェニルホスフェート)、ハイドロキノ-ビス (ジ-2-
メチルフェニルホスフェート)、ハイドロキノ-
ビス (ジ-3-メチルフェニルホスフェート)、ハイド
ロキノ-ビス (ジ-4-メチルフェニルホスフェー
ト)、ハイドロキノ-ビス (ジ-5-メチルフェニル
ホスフェート)、ハイドロキノ-ビス (ジ-6-メチ
ルフェニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニレン-
ビス (ジ-2-メチルフェニルホスフェート)、4, 4'-
ビフェニレン-ビス (ジ-3-メチルフェニルホス
フェート)、4, 4'-ビフェニレン-ビス (ジ-4-

メチルフェニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニ
レン-ビス (ジ-5-メチルフェニルホスフェート)、
4, 4'-ビフェニレン-ビス (ジ-5-メチルフェニ
ルホスフェート)、レゾルシノール-ビス (ジフェニ
ルホスフェート)、ハイドロキノ-ビス (ジフェニ
ルホスフェート)、4, 4'-ビフェニレン-ビス (ジフ
ェニルホスフェート)、4, 4'-ジヒドロキシジフェ
ニル-2, 2-プロパン-ビス (ジキシレニルホスフェ
ート)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-
プロパン-ビス (ジクレジルホスフェート)、4, 4'-
ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン-ビス (ジ
フェニルホスフェート) などが挙げられ、特にレゾルシ
ノール-ビス (ジ-2, 6-ジメチルフェニルホスフェ
ート)、ハイドロキノ-ビス (ジ-2, 6-ジメチル
フェニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニレン-
ビス (ジ-2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)、
レゾルシノール-ビス (ジ-4-メチルフェニルホスフ
ェート)、ハイドロキノ-ビス (ジ-4-メチルフェ
ニルホスフェート)、レゾルシノール-ビス (ジフェ
ニルホスフェート) が耐熱性、剛性、成形品の表面光沢、
難燃性、耐光性に優れ好ましい。

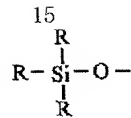
【0060】(B)有機燐化合物の製造法は特に制限が
なく、例えば溶媒中で、オキシ塩化リンとハイドロキノ
ンを実質的に2:1のモル比で反応させた後、2, 6-
ジメチルフェノールを適量加えて反応させることにより
ハイドロキノ-ビス (2, 6-ジメチルフェニル) ホ
スフェートを得ることができる。

【0061】本発明で使用される(D)シリコーン系化
合物とは、シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコー
ン樹脂のいずれのものでもよい。

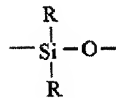
【0062】本発明に使用される(D)シリコーン系化
合物のうち、シリコーンゴム、シリコーン樹脂とは、下
記一般式(2)~(5)で表される単位およびこれらの
混合物から選ばれる化学的に結合されたシロキサン単位
(ここで、Rはそれぞれ飽和または不飽和一価炭化水素
基、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリ
ール基、ビニルまたはアリル基から選ばれる基を表
す。)からなるポリオルガノシロキサン樹脂状重合体ま
たは共重合体であり、かつ室温で約100~300, 0
00, 000センチポイズの粘度を有するものが好まし
いが、上記のシリコーンゴム、シリコーン樹脂である限
り、それに限定されるものではない。

【0063】

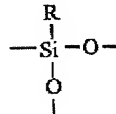
【化4】



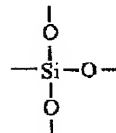
(2)



(3)

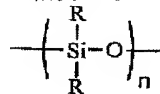


(4)



(5)

本発明に使用されるシリコンオイルとは、下記一般式(6)で表されるものである(ここで、Rはアルキル基またはフェニル基を表し、nは1以上の整数である。)。使用するシリコンオイルは、0.65~100,000センチトックスの粘度のものが好ましいが、*



(6)

また上記のようなシリコン系化合物は、さらに分子中あるいは分子末端に反応性の官能基として、エポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ビニル基、フェニル基、N-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノアルキルヒドロクロリド基、ヒドロキシル基を含有したものを使用することができるが、なかでもエポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基を含有したものを好ましく使用することができる。

【0065】特にシリコン系化合物のうち、シリコンゴムの場合、室温で粉末状のものが好ましく、シリコン樹脂の場合、粉末状、フレーク状のものが好ましい。

【0066】本発明で使用されるシリコン系化合物として、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコン樹脂を使用することができるが、難燃性、耐熱性、耐ブリードアウト特性、耐接点汚染性、湿熱処理後の耐ブリードアウト特性の面から、シリコンゴム、シリコン樹脂が好ましい。

【0067】また本発明に使用される(D)シリコン系化合物はさらにシリカ充填剤を配合したものを使用することができ、特にシリコンゴムにシリカ充填材を配合すると、樹脂組成物中のシリコンゴムの分散性が向上し、難燃性、耐熱性が向上するため好ましい。特にシリコンゴム粉末の場合はより効果的である。

【0068】シリコンゴムとシリカ充填剤の混合方法

* 上記のシリコンオイルである限り、それに限定されるものではない。

20 【0064】

【化5】

30

は通常公知の方法を適用することができ、さらにシリコンゴムとシリカ充填剤からなる組成物には、アルコキシシランカップリング剤を配合することが好ましい。

【0069】このようなシランカップリング剤としては、分子中に炭素原子が1~4のアルコキシ基を少なくとも一つ、さらにエポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ビニル基、フェニル基、N-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノアルキルヒドロクロリド基、ヒドロキシル基を含有したシランカップリング剤を使用することができるが、なかでもエポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基を含有したシランカップリング剤を好ましく使用することができる。

【0070】また本発明に使用される(D)シリコン系化合物は中でも、空気中での示差熱重量同時測定装置(セイコー電子工業社製、Tg/DTA-200)を用いて、室温(30℃)~900℃の温度領域を40℃/分の昇温速度で行った加熱試験において、800℃での室温時に比した重量減量が70%以下、好ましくは50重量%以下、更に好ましくは30重量%以下のものが樹脂組成物の難燃性を著しく改善させるので特に好ましい。

【0071】また本発明に使用される(D)シリコン系化合物のうち、シリコンオイルシリコンゴム、シリコン樹脂は、それぞれ単独で使用することもできるし、1種以上の混合物として使用することもできる。

50

【0072】このような(D)シリコン系化合物は、通常公知の方法により製造したものを使用することができる。

【0073】本発明は更に効果を発揮させるには(イ)樹脂組成物100重量部に対し、(C)有機燐化合物1～20重量部、好ましくは5～20重量部と(D)シリコン系化合物0.01～5重量部、好ましくは0.1～2重量部を配合することが重要である。

【0074】(C)成分、および(D)成分の配合量が範囲をはずれると、滴下消炎性、耐熱性、耐衝撃性、薄肉成形品の落錘衝撃の少なくとも1特性が悪くなり好ましくない。

【0075】本発明においては、滴下消炎性および薄肉成形品の落錘衝撃を一層高める目的で高級脂肪酸アミドを添加することもできる。

【0076】高級脂肪酸アミドとしては、例えばステアリン酸モノアミド、ステアリン酸ビスアミド、ラウリン酸ビスアミド、ラウリン酸エチレンビスアミド、ステアリン酸エチレンビスアミド、ヒドロキシステアリン酸ビスアミド、ヒドロキシステアリン酸エチレンビスアミドなどが挙げられ、特にステアリン酸エチレンビスアミド、ヒドロキシステアリン酸エチレンビスアミド、ラウリン酸エチレンビスアミドが難燃性、耐衝撃性に優れ好適に使用できる。

【0077】本発明の樹脂組成物の製造方法に関しては特に制限はなく、例えば(A)ゴム強化スチレン系樹脂、(B)帯電防止性重合体、(C)有機燐化合物、

(D)シリコン系樹脂を予備混合して、またはせずに押出機などに供給して、150℃～300℃の温度範囲において十分熔融混練することにより調製される。この場合、例えば”ダルメージ”“フルフライト”タイプなどのスクリュを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機、ロール、およびニーダなどの混練機で熔融混練することによって製品化される。本発明の(イ)樹脂組成物は、これと他の熱可塑性樹脂を配合することができる。例えばポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリグルタリミド、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどを混合して耐衝撃性、耐熱性の改良を、ポリオレフィン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどを混合して、耐薬品性を改良することができる。さらに必要に応じて、スルホン酸の金属塩やアニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤などの帯電防止剤、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤などの抗酸化剤や熱安定剤、紫外線吸収剤(例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど)、滑剤および離型剤(モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリアルアルコール、およびエチレンワックスなど)、などを配合することができる。

【0078】本発明の熱可塑性樹脂組成物は熔融成形されて、樹脂成形品となり用いられる。この樹脂成形品は、成形品厚0.5～3mmとりわけ2mm以下において滴下消炎性に優れ、UL94規格でV-2の難燃性を示し、かつ薄肉成形品の落錘衝撃が優れることの特徴から、成形品厚が3mm以下を有するプリンター、パソコン、ディスプレイ、CRTディスプレイ、ファックス、コピー、ワープロ、ノートパソコンをはじめDVDドライブ、PDドライブ、フロッピーデスクドライブの部材、DVDドライブ、PDドライブ、フロッピーデスクドライブなどの記憶装置の部材に有用である。

【0079】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明する。なお、実施例中の部数および%はそれぞれ重量部および重量%を示し、単位” ”はインチ(1インチ=2.54cm)を意味する。

【0080】参考例1 (A) ゴム強化スチレン系樹脂の調製

以下にゴム強化スチレン系樹脂の調製方法を示す。なおグラフト率は次の方法で求めたものである。グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加え4時間還流した。この溶液を8000rpm($480 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) (加速度10,000G(約 $100 \times 10^3 \text{ m/s}^2$)) 30分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を70℃で5時間減圧乾燥し、重量(n)を測定した。

【0081】グラフト率= $\frac{[(n) - (m) \times L]}{[(m) \times L] \times 100}$

ここでLはグラフト共重合体のゴム含有率を意味する。

【0082】(A1) グラフト共重合体の調製

ポリブタジエンラテックス(平均ゴム粒子径0.3μm、ゲル含率85%)60部(固形分換算)の存在下でスチレン73%、アクリロニトリル27%からなる単量体混合物40部を加えて乳化重合した。得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体を調製した。得られたグラフト共重合体はグラフト率が39%であった。このグラフト共重合体は、スチレン構造単位73%およびアクリロニトリル27%からなる非グラフト性の共重合体を15.8%含有するものであった。またメチルエチルケトン可溶分の極限粘度が0.30dl/gであった。

【0083】(A2) ビニル系共重合体の調製

スチレン72%、アクリロニトリル28%からなる単量体混合物を懸濁重合してビニル系共重合体を調製した。得られたビニル系共重合体はメチルエチルケトン溶媒での極限粘度が0.50であった。

【0084】参考例2 (B) 帯電防止性重合体の調製
<B-1>カプロラクタム40部、数平均分子量2000のポリエチレングリコール56.3部、及びテレフタ

ル酸4.8部を酸化防止剤(イルガノックス1098)0.2重量部及び三酸化アンチモン0.1重量部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して260℃で少量窒素を流しながら50分間加熱攪拌して透明な均質溶液とした後、260℃、0.5mmHg以下の条件で3時間重合し透明なポリマーを得た。ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミド<B-1>を調製した。

【0085】得られたポリエーテルエステルアミドは0.5%濃度のオルトクロロフェノール溶液中、25℃で測定した相対粘度(η_r)が2.01で、体積固有抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ である。

【0086】<B-2>カプロラクタム90部、数平均分子量2000のポリエチレングリコール9.4部、及びテレフタル酸0.8部を酸化防止剤(イルガノックス1098)0.2重量部及び三酸化アンチモン0.05重量部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込んだ後、参考例<B-1>に従ってポリエーテルエステルアミド<B-2>を調製した。

【0087】得られたポリエーテルエステルアミドは0.5%濃度のオルトクロロフェノール溶液中、25℃で測定した相対粘度(η_r)が2.11で、体積固有抵抗値が $3 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ である。

【0088】<B-3>カプロラクタムを加圧重合してポリアミド<B-3>を調製した。

【0089】得られたポリアミドは0.5%濃度のオルトクロロフェノール溶液中、25℃で測定した相対粘度(η_r)が2.10で、体積固有抵抗値が $5 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ である。

【0090】参考例3 (C)有機リン化合物<C-1>レゾルシノールービス(ジ-2,6-ジメチルフェニル)ホスフェートである“PX-200”(大八化学(株)製)を使用した。

【0091】<C-2>レゾルシノールービス(ジフェニルホスフェート)である“CR-733S”(大八化学(株)製)を使用した。

【0092】参考例4 (D)シリコーン系化合物<D-1>シリコーンゴム微粉末である“DY33-723”(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)を使用した。このシリコーンゴムは示差熱重量同時測定装置(セイコー電子工業(株)製、TG/DTA-200)で、空气中で30℃~900℃の温度範囲を40℃/分の昇温速度で加熱試験を行った結果、800℃での重量減量は55重量%であった。

【0093】<D-2>シリコーン樹脂微粉末である

“DC4-7105”(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)を使用した。このシリコーン樹脂は上記と同様に加熱試験を行った結果、800℃での重量減量は26重量%であった。

【0094】実施例1~8、比較例1~8

参考例で調製した(A)ゴム強化スチレン系樹脂、

(B)帯電防止性重合体、(C)有機リン化合物、(D)シリコーン系化合物を表1に示した配合比で混合し、ペント付き30mmφ2軸押出機で熔融混練、押出しを行うことによって、ペレット状のポリマを製造した。次いで射出成形機により、試験片を成形し、次の条件で物性を測定した。

【0095】(1)1/2”アイゾット衝撃強さ:ASTM D256-56A

(2)落錘衝撃強さ:円盤成形品(40φ×2mm t)に5R先端を有する重錘分銅を落下させて、試験片が50%破壊する高さおよびその時の重錘分銅重量を求める。

【0096】(3)MFR:JIS K7210[200℃、荷重:5kgf(49.03N)]数値が高いものほど成形時の流動性良好であることを意味する。

【0097】(4)荷重たわみ温度:ASTM D648(荷重:1.82MPa)に従い耐熱性を評価した。

【0098】(5)表面固有抵抗値:2mm t×40mm φの円板を用いて、下記の条件で測定した。測定には東亜電波工業(株)製の超絶縁抵抗計SM-10型を用いた。

【0099】(1)成形直後、洗剤“ママローヤル”(ライオン(株)製)水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を取り除いた後、室温23℃、湿度50%RH雰囲気下で測定した。

【0100】(2)成形後、23℃、50%RH中に100日間放置した後、洗剤“ママローヤル”(ライオン(株)製)水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で十分洗浄してから表面の水分を取り除いた後、室温23℃、湿度50%RH雰囲気下で測定した。

【0101】(6)難燃性:UL94規格に定められている評価基準に従い垂直型難燃試験を1/8”×1/2”×5”、1/16”×1/2”×5”の燃焼試験片で行った。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。

【0102】なお、燃焼時間は5回の燃焼試験において、消炎するまでの時間を合計した値を示した。

【0103】測定結果を表2,3に示した。

【0104】

【表1】

		樹脂組成物						
		ゴム強化スチレン系樹脂 (A) A1/A2	帯電防止性重合体 (B)		有機燐化合物 (C)		シリコン系化合物 (D)	
		部数	名称	部数	名称	部数	名称	部数
実施例	1	20/65	B-1	15	C-1	10	D-1	0.5
	2	20/65	B-1	15	C-1	10	D-2	0.5
	3	20/65	B-1	15	C-2	10	D-1	0.5
	4	20/65	B-1	15	C-2	10	D-2	0.5
	5	20/65	B-1	15	C-1/C-2	8/2	D-2	0.5
	6	20/65	B-1	15	C-1/C-2	4/5	D-2	0.5
	7	20/72	B-1	8	C-1	10	D-2	0.5
	8	20/60	B-1	20	C-1	15	D-2	0.5
比較例	1	20/80	—	0	C-1	10	D-2	0.5
	2	20/40	B-1	40	C-1	10	D-2	0.5
	3	20/65	B-1	15	—	—	D-2	0.5
	4	20/65	B-1	15	C-1	30	D-2	0.5
	5	20/65	B-1	15	C-1	10	—	—
	6	20/65	B-1	15	C-1	10	D-2	10
	7	20/65	B-2	15	C-1	10	D-2	0.5
	8	20/65	B-3	15	C-1	10	D-2	0.5

【0105】

* * 【表2】

		物 性				難 燃 性			
		1/2"アイソット 衝撃強さ (J/m ² /mm)	落錘衝撃 強さ (J)	MFR (g/10分)	荷重たわみ温度 (℃)	1/8"		1/16"	
						燃焼時間 (秒)	判定	燃焼時間 (秒)	判定
実施例	1	200	5.2	9	85	128	V-2	54	V-2
	2	200	5.0	9	85	131	V-2	56	V-2
	3	210	5.6	11	84	121	V-2	48	V-2
	4	210	5.5	11	84	125	V-2	48	V-2
	5	210	5.3	9	85	111	V-2	40	V-2
	6	210	5.4	10	84	118	V-2	44	V-2
	7	170	4.0	6	88	138	V-2	65	V-2
	8	230	6.1	14	83	120	V-2	46	V-2
比較例	1	150	3.5	3	89	156	V-2	55	V-2
	2	280	9.6	19	61	>250	HB	※127	HB
	3	230	5.9	1	90	>250	HB	※111	HB
	4	70	2.6	18	65	103	V-2	40	V-2
	5	200	5.2	9	85	※155	HB	※94	HB
	6	40	1.7	5	86	※186	HB	※122	HB
	7	80	2.9	2	86	122	V-2	51	V-2
	8	50	1.9	1	87	115	V-2	48	V-2

※印はクランプまで燃焼する試験片がある。

【表3】

		帯電防止性	
		表面固有抵抗値 (Ω)	
		成形直後	100日放置後
実施例	1	1×10^{10}	1×10^{10}
	2	1×10^{10}	1×10^{10}
	3	3×10^{10}	1×10^{10}
	4	3×10^{10}	1×10^{10}
	5	2×10^{10}	1×10^{10}
	6	2×10^{10}	1×10^{10}
	7	3×10^{11}	2×10^{11}
	8	8×10^9	7×10^9
比較例	1	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$
	2	5×10^9	4×10^9
	3	1×10^{10}	1×10^{10}
	4	1×10^{11}	1×10^{11}
	5	1×10^{10}	1×10^{10}
	6	3×10^{10}	2×10^{10}
	7	6×10^{16}	5×10^{16}
	8	1×10^{16}	1×10^{16}

【0106】表2、3の結果から、次のことが明らかである。本発明の樹脂組成物（実施例1～8）はいずれも難燃性が著しく向上し、かつ耐衝撃性、流動性、耐熱性、特に薄肉での落錐衝撃性が優れている。さらに低い表面固有抵抗値を有している。しかも成形品の表面洗浄や経時変化によっても表面固有抵抗値が変化せず、優れた永久帯電防止性を発揮する。

【0107】すなわち、本発明の樹脂組成物は優れた難燃性、機械的特性、流動性、耐熱性と永久帯電防止性を兼備している。

【0108】一方、帯電防止性重合体（B）の配合量が1重量%未満の場合（比較例1）は帯電防止性が劣り、帯電防止性重合体（B）の配合量が40重量%を越える場合（比較例2）は難燃性、耐熱性が劣る。

【0109】燐系難燃剤（C）の配合量が1重量部未満*

*の場合（比較例3）は難燃性が劣り、該難燃剤（C）の配合量が20重量部を越える場合（比較例4）は耐衝撃性、耐熱性が劣る。

【0110】（D）シリコン系化合物の配合量が0.01重量部未満の場合（比較例5）は難燃性が劣り、5重量部を越える場合（比較例6）は耐衝撃性、難燃性が劣る。

【0111】帯電防止性重合体（B）の体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \text{cm}$ を越える場合（比較例7、8）は耐衝撃性、流動性、帯電防止性が劣る。

【0112】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた、耐熱性、流動性、難燃性、永久帯電防止性を発揮する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
 //(C08L 51/04
 55:02
 101:12
 83:04)

識別記号

F I

テマコード（参考）

F ターム(参考) 4F071 AA12X AA22X AA34X AA47
AA54 AA57 AA67 AA77 AC15A
AE07A AF37A AF37Y AF47A
AF47Y AH12 BA01 BB05
4J002 BC06W BN04W BN14W BN15W
BN15X BN16W CF10X CH02X
CL07X CL08X CP033 CQ014
EW046 FD010 FD030 FD050
FD100 FD134 FD136 FD160
FD170

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191877

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl. C08L 51/04
C08J 5/00
C08K 5/521
C08L 25/04
C08L 55/02
// (C08L 51/04
C08L 55/02
C08L101:12
C08L 83:04)

(21)Application number : 10-370111

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.12.1998

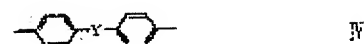
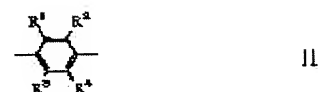
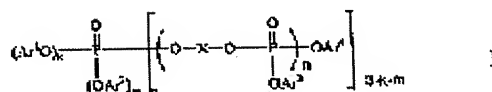
(72)Inventor : FUKUMOTO TADAO
TAMURA SHINICHI
YAMAUCHI KOJI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fire retardant composition showing excellence in a permanent anti-static property, mechanical properties such as impact resistance, heat resistance, formability and heat stability by mixing a polystyrene-based resin, a polymer showing specific volume resistance, an organic phosphorous compound and a silicone-based compound, each mixing ratio being in a specific range.

SOLUTION: A fire-retardant composition of the present invention is obtained by mixing 1-20 pts.wt. of an organic phosphorous compound represented by formula I and 0.01-5 pts.wt. of a silicone-based compound with 100 pts.wt. of a resin comprising 70-99 wt.% of a rubber-reinforced styrene-based resin and a polymer showing specific volume resistance of not more than $10^{12} \Omega\text{cm}$ (wherein R¹-R⁸ are each H or a 1-5C alkyl group, Ar¹-Ar⁴ are each a phenyl group or a phenyl group substituted by an organic group containing no halogen; Y is a direct bond, O, S, SO₂, C(CH₃)₂, CH₂ or CHPh (Ph is



phenyl): n is an integer not less than 0; k and m are each 0-2; and k+m is 0-2).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.03.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]